

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of  
NAKATANI et al.

Application No.: 09/933,668

Filed: August 22, 2001

FOR: INK-JET RECORDING MATERIAL



Group Art Unit: 1774

Examiner: Dicus, Tamra

\* \* \* \* \*

October 30, 2002

**SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND PRIORITY DOCUMENT**  
**IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

It is respectfully requested that under the provisions of 35 U.S.C. 119/365, this application be given the benefit of the foreign filing date of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
252650/2000	Japan	August 23, 2000

Respectfully submitted,

Manelli Denison & Selter, PLLC

By Paul E. White, Jr.

Paul E. White, Jr.

Reg. No. 32,011

Tel. No.: (202) 261-1050

Fax No.: (202) 887-0336

2000 M Street, N.W.  
Seventh Floor  
Washington, D.C. 20036  
(202) 261-1000



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 8月23日

出願番号  
Application Number:

特願2000-252650

出願人  
Applicant(s):

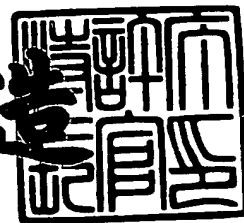
三菱製紙株式会社



2001年 8月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074265

【書類名】 特許願

【整理番号】 05P3093-01

【提出日】 平成12年 8月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
内

【氏名】 中谷 華枝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
内

【氏名】 吉村 信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
内

【氏名】 須藤 郁巳

【特許出願人】

【識別番号】 000005980

【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【代表者】 恩田 怡彦

【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005289

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原紙の両面がポリオレフィン樹脂で被覆された支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有するインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、原紙の厚さ（A）に対するインク受容層が塗設される側のポリオレフィン樹脂（表樹脂）の厚さ（B）と反対側のポリオレフィン樹脂（裏樹脂）の厚さ（C）の和の比  $\{(B+C)/A\}$  が0.15～0.45、原紙の密度が  $1.05 \text{ g/cm}^3$  以下で厚さAが  $50 \mu\text{m}$  以上、及び表樹脂の厚さBが  $5 \sim 25 \mu\text{m}$  であることを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項2】 前記表樹脂と裏樹脂の厚さの比（B/C）が1より小さいことを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項3】 前記表樹脂の厚さBが  $8 \mu\text{m}$  以上、 $20 \mu\text{m}$  未満であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項4】 前記無機微粒子が一次粒子の平均粒径が  $5 \sim 50 \text{ nm}$  の気相法シリカである請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項5】 前記インク受容層が両性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項6】 前記インク受容層が親水性バインダーを10～25重量%含有することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インク受容層を有するインクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、製造後の加温処理、加工後の巻き取り保管でインク受容層表面に傷や光沢むらがつきにくく、高い光沢とインク吸収性を備えたインクジェット用記録材料に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に水等の溶剤膨潤性のバインダーからなる膨潤性インク受容層や、非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔性インク受容層を設けてなる記録材料が知られている。インク吸収性からは多孔性のものが好ましい。

## 【0003】

例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等の開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

## 【0004】

また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いた記録材料が開示されている。気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢と高いインク吸収性が得られるという特徴がある。しかし、超微粒子であるが故に、巻き取りで加温処理や保管した場合にインク受容層表面に傷や光沢むらが発生しやすい問題がある。

## 【0005】

一方、インクジェット記録材料の支持体としては、従来、紙が一般的に用いられており、紙自体にインク吸収層としての役割を持たせていた。近年、フोटライクの記録シートが要望される中、紙支持体を用いた記録シートは、光沢、質感、耐水性、印字後のコックリング（皺あるいは波打ち）等の問題があり、耐水性加工された紙支持体、例えば、紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂ラミネート紙（ポリオレフィン樹脂被覆紙）、プラスチック

クフィルム等が用いられるようになってきた。しかしながら、これらの耐水性支持体は、紙支持体と違ってインク受容層を設けた表面の平滑性が高く、製造時の加温処理時、加工後の保管時のように巻き取りの状態で保管された場合にインク受容面に傷や光沢むらが発生しやすかった。特に支持体自身にインク吸収性がないためにインク受容層が厚くなっており、平滑性、光沢が高いので更に傷が発生しやすく、光沢むらが立ちやすい問題があった。

## 【0006】

また、インクジェットでの印字速度を上げる要求が高まっており、より高いインク吸収性を得るためには、インク受容層の無機微粒子に対するバインダーの含有比率を小さくすることが必要であるが、この比率を小さくすることによって更に保管時にインク吸収層に傷が発生しやすくなった。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

一般的にインクジェット記録材料は、製造時の加温処理、又は保管は巻き取りの状態で行われており、特に高光沢や高平滑のインクジェット用記録材料の場合には処理後や保管後の巻き取りのインク受容層面に傷や光沢むらが発生する問題が発生していた。その原因は不明であるが、張力を掛けて巻き込んだ巻き取り状態では記録材料の表裏面が密着しており、表面のインク受容層面に食い込んだ裏面の凸部により経時での伸縮差で傷が発生すると予想される。特に支持体によれ、膨れと呼ばれる不均一な凹凸部分が有ると顕著に傷や光沢むらが発生する。

## 【0008】

本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂被覆紙上に無機微粒子、特に気相法シリカを用いてインク吸収性及び光沢を高いレベルに引き上げたインク受容層を有しており、巻き取り保管時にインク受容層表面に傷や光沢むらが発生しにくいインクジェット用記録材料を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の手段によって達成された。

## 【0010】

(1) 原紙の両面がポリオレフィン樹脂で被覆された支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有するインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、原紙の厚さ(A)に対するインク受容層の塗設される側のポリオレフィン樹脂(表樹脂)の厚さ(B)と反対側のポリオレフィン樹脂(裏樹脂)の厚さ(C)の和の比 $\{(B+C)/A\}$ が0.15~0.45、原紙の密度が $1.05\text{ g/cm}^3$ 以下で厚さAが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、及び表樹脂の厚さBが $5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0011】

(2) 前記表樹脂と裏樹脂の厚さの比 $(B/C)$ が1より小さいことを特徴とする前記1に記載のインクジェット用記録材料。

【0012】

(3) 前記表樹脂の厚さBが $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする前記1または2に記載のインクジェット用記録材料。

【0013】

(4) 前記無機微粒子が一次粒子の平均粒径が $5\sim 50\text{ nm}$ の気相法シリカである前記1~3の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0014】

(5) 前記インク受容層が両性界面活性剤を含有することを特徴とする前記1~4の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0015】

(6) 前記インク受容層が親水性バインダーを10~25重量%含有することを特徴とする前記1~5の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体(以降、樹脂被覆紙と称す)について詳細に説明する。本発明に用いられる樹脂被覆紙は、その含水率は特に限定しないが、カール性より好ましくは5.0~9.0%の範囲であり、より好ましくは6.0~9.0%の範囲である。

## 【0017】

樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

## 【0018】

さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

## 【0019】

また、本発明では原紙の厚みは $50\mu\text{m}$ 以上である。 $50\mu\text{m}$ より薄いとクッション性が低下するのでインク受容層に外力が加わった場合の歪みが小さく巻き取りでの保管時に傷になりやすい。上限は特に無いが、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下である。 $300\mu\text{m}$ より厚くなると記録材料の取り扱い上不便になり、単位面積当たりのコストも高くなる。紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を付加して圧縮するなどの表面処理をした表面平滑性の良いものが好ましいが、原紙の密度が $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ より高くなるとクッション性が低下する他、腰が弱くなるので巻き取り保管時の傷や搬送性が問題となりやすい。逆に低すぎると表面平滑性が低いので下限は $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、好ましくは $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。

## 【0020】

原紙を被覆するポリオレフィン樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体が挙げられ、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

## 【0021】

また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシ



ウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるのが好ましい。

## 【0022】

樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂を加熱溶融した状態で流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、一般的にはその両面が樹脂により被覆される。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。基本的にはインク受容層塗設面の反対面に樹脂を被覆する必要はないが、一般的にはカール防止の点から樹脂被覆を行う。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。

## 【0023】

本発明ではインク受容層塗設側の樹脂（以降、表樹脂と称す）厚さBは5～25 $\mu\text{m}$ である。25 $\mu\text{m}$ より厚くなるとクッション性が低下するためかインク受容層に傷が発生しやすくなり、5 $\mu\text{m}$ より薄いとインク受容層表面の光沢性、平滑性が低下する。好ましくは8 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 未満である。インク受容層塗設の反対側の樹脂（以降、裏樹脂と称す）厚さCは基本的には原紙の厚さ、表面性と支持体のカール性により適時決定されるが、本発明では一般的には表と裏の樹脂厚さの比B/Cが1.2以下、好ましくは1より小さくなるようにCが決定される。1.2より小さいと支持体にインク受容層を塗設した場合に塗設面が凹のプラスカールが発生しにくくなる他、表樹脂層が相対的に薄くなるのでインク受容層側のクッション性が高くなる影響のためか巻き取りでの保管時にインク受容層表面の傷が発生しにくくなる。特に1以下で顕著に傷が発生しにくくなる。

## 【0024】

本発明の樹脂被覆紙の表樹脂層は、主として原紙の片面にポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶融し、原紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押出し、圧着、冷却して製造される。この際、クーリングロールはポリオレフィン樹脂コーティング層の表面形状の形成に使用され、樹脂層の表面はクーリングロール表面の形状により鏡面、微粗面、またはパターン化された例えば絹目状やマット状等に型付け加工することができる。

## 【0025】

本発明の樹脂被覆紙の裏樹脂層は、主として原紙の裏面にポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶融し、原紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押出し、圧着、冷却して製造される。この際、クーリングロールはポリオレフィン樹脂コーティング層表面形状の形成に使用され、クーリングロール表面の形状により微粗面、またはパターン化された、例えば絹目状やマット状等に型付け加工することができる。

## 【0026】

本発明では、支持体の原紙の厚さAと樹脂被覆紙の表樹脂厚さBと裏樹脂厚さCの和との比  $(B+C)/A$  を0.15～0.45とすることで巻き取り保管時にインク受容層表面の傷や光沢むらが発生するのが軽減される。 $(B+C)/A$  が0.45より大きくなると、即ち、相対的に原紙が薄くなり、樹脂層が厚くなると原紙のクッション性が低下し、クッション性の低い樹脂層が厚くなるために相乗的に支持体のクッション性が低下し、巻き取り保管時の傷が発生しやすくなるためと予想される。下限は0.15であり、それより低いと樹脂層が薄くなり、インク受容層表面の光沢、平滑が低下する。好ましい  $(B+C)/A$  の範囲は0.20～0.40である。

## 【0027】

紙の表面や裏面に樹脂被覆層を設ける方法は、加熱溶融樹脂を押し出して塗設する以外に電子線硬化樹脂を塗設後、電子線を照射する方法や、ポリオレフィン樹脂エマルジョンの塗液を塗設後乾燥、表面平滑化処理を施す方法等有る。いずれも凹凸を有する熱ロール等での型付けを行うことで本発明に適応可能な樹脂被覆紙が得られる。

## 【0028】

本発明で、原紙の厚さと密度はJIS-P8118で規定された方法で得られる値である。熱可塑性樹脂の厚さは、樹脂被覆紙の断面を電子顕微鏡で観察して得られる。

## 【0029】

本発明に用いられる樹脂被覆紙のインク受容層が塗設される面に下引き層を設けても良い。この下引き層は、インク受容層が塗設される前に、予め支持体の樹脂層表面に塗布乾燥されたものである。この下引き層は、皮膜形成可能な水溶性ポリマーやポリマーラテックス等を主体に含有する。好ましくは、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース等の水溶性ポリマーであり、特に好ましくはゼラチンである。これらの水溶性ポリマーの付着量は、 $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $20 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。更に、下引き層には、他に界面活性剤や硬膜剤を含有するのが好ましい。また、樹脂被覆紙に下引き層を塗布する前には、コロナ放電することが好ましい。

## 【0030】

本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体には、筆記性、帯電防止性、カール防止性などのために、本発明の効果を低下させない範囲で各種の裏塗り層を塗設したものも本発明に含める。裏塗り層は、好ましくはバインダー主体であり、塗設量は固形分で $100 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。裏塗り層には親水性バインダー、ラテックス、有機顔料、無機顔料、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

## 【0031】

本発明において、インク受容層に使用される無機微粒子としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

## 【0032】

高い印字濃度、鮮明な画像、安い製造コストの点では合成シリカ、アルミナや

アルミナ水和物が選択され、中でも気相法シリカが好ましい。

#### 【0033】

本発明のインク受容層に含有される無機微粒子は、インク受容層の全固形分に対して50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上含有するものである。90重量%より多くなるとインク受容層の強度が低下し、ひび割れが発生しやすく、製造工程、加工工程に粉体が飛散する問題が発生する他、印字品を扱う場合に傷が発生しやすい。50重量%より少ないとインク吸収性が低下する。

#### 【0034】

本発明で用いられる合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ 位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

#### 【0035】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル（株）からアエロジル、トクヤマ（株）からQSタイプとして市販されており入手することができる。

#### 【0036】

本発明の気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、5～50nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、5～20nmでかつBET法による比表面積が10

0～400 $\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いるのが好ましい。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

## 【0037】

気相法シリカを用いるとインク吸収性が良好で光沢性が高い記録材料が得られる反面、シリカ表面のシラノール基が少ない為か二次粒子の凝集性が弱く、傷がつきやすい欠点を有している。この欠点により製造時、仕上げ時の巻き取りでの保管により傷の発生が問題となるが、本発明により解消することが可能となる。

## 【0038】

本発明において、インク受容層の無機微粒子の量は、10～35 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、13～30 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲がより好ましい。無機微粒子の量が上記範囲より多くなるとひび割れが生じやすくなり、また少なくなるとインク吸収性が低くなる。

## 【0039】

本発明のインク受容層は、皮膜としての特性を維持するためにバインダーを有しているが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。気相法シリカの分散には、高圧ホモジナイザー、ボールミル等の一般に知られている分散機を用いることができる。

## 【0040】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度500~5000のポリビニルアルコールが好ましい。

【0041】

また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0042】

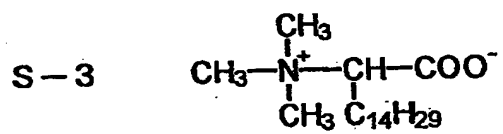
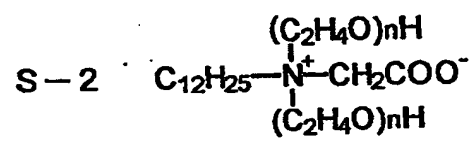
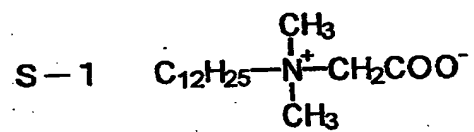
また、親水性バインダー以外のバインダーも併用することができるが、親水性バインダーに対して20重量%以下であることが好ましい。親水性バインダーの量は、インク受容層の35重量%以下がインク吸収性からは好ましい。特に10~25重量%がより好ましいが、巻き取り保管時の伸縮によりインク受容層に擦れ等による傷が発生しやすくなるので本発明による対応が必要となる。

【0043】

本発明では、好ましくはインク受容層に両性界面活性剤を含有させる。両性界面活性剤としては、カルボキシアンモニウムベタイン型、スルホアンモニウムベタイン型、アミノ酸型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリニウムベタイン型等が挙げられ、米国特許第3,843,368号、特開昭59-49535号、同昭63-236546号、同平5-303205号、同平8-262742号、同平10-282619号公報等に記載されている。下記に具体例を示す。

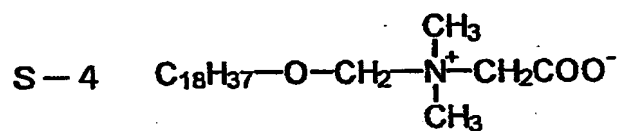
【0044】

【化 1】

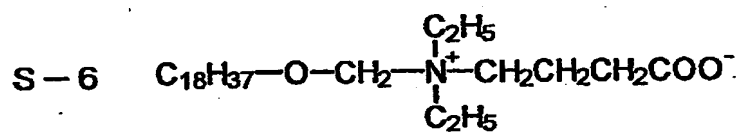
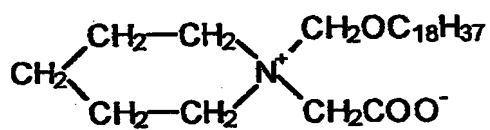


【0045】

【化 2】



S-5

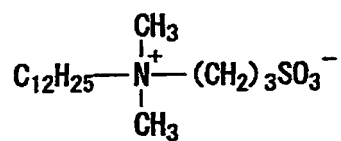


【0046】

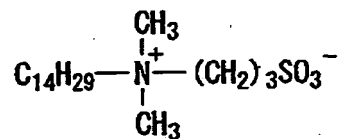


【化 3】

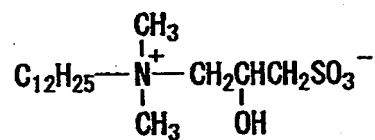
S-7



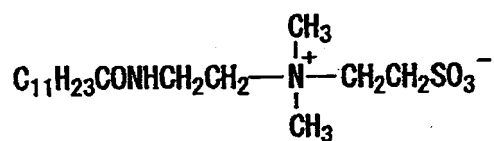
S-8



S-9

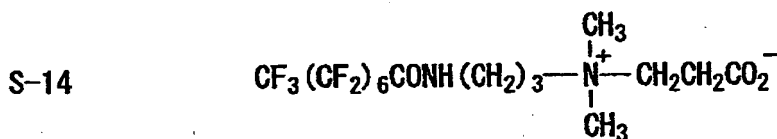
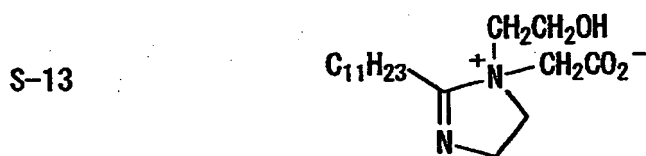
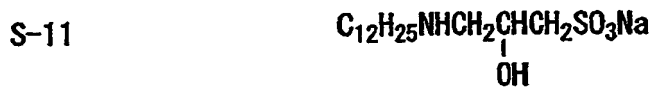


S-10



【 0 0 4 7 】

【化 4】



【0 0 4 8】

インク受容層に両性界面活性剤を添加することにより、理由は明らかではないが巻き取り保管時にインク受容層表面に擦れ傷や光沢むらが発生するのを防止することが出来る。両性界面活性剤によりインク受容層の無機微粒子の構造が適度に柔軟になり、巻き取り保管時の記録材料の伸縮での擦れ等の外力を緩和するために傷が発生しにくくなるためと予想される。

【0 0 4 9】

両性界面活性剤の量は、一般的にはインク受容層の0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。0.05重量%より少ないと巻き取り保管時の擦れ傷等の防止効果が少なく、10重量%より多いとインク受容層の強度が低下しひび割れが発生しやすくなる。

【0 0 5 0】

本発明において好ましくは、インク受容層に水溶性の金属化合物を含有することによって、ひび割れを防止することができる。従って、インク吸収性を向上さ

せるために親水性バインダー量の低減及び無機微粒子付着量の増量が可能となる。

#### 【0051】

水溶性の金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩として、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸 $n$ 水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリん酸 $n$ 水和物等が挙げられる。

#### 【0052】

本発明において、耐水性を向上させるためにカチオンポリマーを含有させるのが好ましい。カチオンポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125

411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【0053】

これらのカチオンポリマーの使用量は無機微粒子に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

【0054】

本発明において好ましくは、インク受容層に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0055】

本発明において、インク受容層には、親水性バインダーと共に硬膜剤を含有するのが好ましい。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキ

シジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸あるいはほう酸塩が好ましい。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する親水性バインダーに対して、0.1～40重量%gが好ましく、より好ましくは0.5～30重量%である。

## 【0056】

本発明において、インク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

## 【0057】

本発明において、下引き層、裏塗り層及びインク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式、バーコター方式、ディップ方式等がある。

## 【0058】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

## 【0059】

## 実施例1

## ＜ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製＞

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)と針葉樹晒サルファイトパルプ(NBSP)の1:1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5重量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0重量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0重量%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5重量%添加し、水で希釈して1%スラリーと

した。このスラリーを長網抄紙機で坪量  $100 \text{ g/m}^2$ 、厚さ  $110 \mu\text{m}$  になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度  $0.918 \text{ g/cm}^3$  の低密度ポリエチレン  $100$  重量%の樹脂に対して、 $10$  重量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を  $320^\circ\text{C}$  で熔融し、 $200 \text{ m/分}$  で厚さ  $16 \mu\text{m}$  になるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度  $0.962 \text{ g/cm}^3$  の高密度ポリエチレン樹脂  $70$  重量部と密度  $0.918$  の低密度ポリエチレン樹脂  $30$  重量部のブレンド樹脂組成物を同様に  $320^\circ\text{C}$  で熔融し、厚さ  $25 \mu\text{m}$  になるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0060】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが  $50 \text{ mg/m}^2$  となるように塗布乾燥して支持体を作成した。尚、部とは、重量部を表す。

【0061】

<下引き層>

石灰処理ゼラチン	100部
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩	2部
クロム明ばん	10部

【0062】

上記支持体下記組成のインク受容層塗布液をスライド塗布装置で連続塗布し乾燥した。下記に示すインク受容層塗布液は、気相法シリカが  $9$  重量%の固形分濃度になるように調製した。この塗布液を塗布量が固形分で、 $25 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥した。

【0063】

<インク受容層塗布液>

気相法シリカ	100部
(平均一次粒径 $7\text{nm}$ 、BET法による比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ )	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	4部

(第一工業製薬(株)製、シャロ-ルDC902P、分子量9000)

ほう酸

3 部

ポリビニルアルコール

2 0 部

(ケン化度 8 8 %、平均重合度 3 5 0 0)

【 0 0 6 4 】

上記のようにして作製された記録材料について、インク受容層の保管時傷付き性、インク吸収性、インク受容層の光沢性を下記の方法で評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

#### <インク受容層の保管時傷付き性>

実施例 1 ～ 5、比較例 1、2 で得られた、幅 3 3 5 m m のインクジェット用記録材料を用いて張力 5 0 k g で長さ 3 0 m の巻き取り ( 3 インチ紙管使用 ) を作成しテープで固定した。4 0 ℃、0 % R H の条件で 4 日間加温処理後、巻き取りの内側の端から長さ 1 m の所の記録材料のインク受容層の傷を目視で観察し、以下の基準で評価した。

○ ; インク受容層の傷付きが認められなかった。

△ ; インク受容層の傷付きが若干認められたが実用上は問題無し。

× ; インク受容層の傷付きが著しく実用に耐えない。

実施例 6 ～ 1 0 で得られたインクジェット用記録材料の場合は上記の評価では ○ レベルであったので巻き取り作成時の張力を 8 0 k g とした以外は同様にして試験し同様に評価した。

○ ; インク受容層の傷付きが認められなかった。

△ ; インク受容層の傷付きが若干認められた。

× ; インク受容層の傷付きが著しい。

【 0 0 6 6 】

#### <インク吸収性>

実施例 1 ～ 1 0、比較例 1、2 のインクジェット用記録材料を 2 0 ℃、6 5 % R H の条件でセイコーエプソン社製インクジェットプリンター M J - 5 1 0 0 C で黒ベタ印字し、3 0 秒後に印字面に P P C 用紙を重ねて軽く圧着し、剥がして

PPC用紙へのインクの裏写りを評価した。

○；全く裏写り無し。

△；やや裏写り有り。

×；明らかに裏写り有り。

【0067】

<インク受容層光沢性>

実施例1～10、比較例1、2の印字していないインクジェット用記録材料を下記の基準により目視で評価した。

○；写真用印画紙に近く非常に良好。

△；アート、コート紙のレベルで良好。

×；マット紙に近く大幅に悪い。

【0068】

実施例2～5

実施例1で原紙の坪量と厚さ、表裏のポリエチレン樹脂層厚さを表1の様に变化させた以外は実施例1と同様にして実施例2～5のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

【0069】

実施例6～9

実施例1でインク受容層塗布液に表1に記載の界面活性剤(S-1)を気相法シリカ100部に対して0.3部添加した以外は実施例1と同様にして実施例6～9のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した結果を表3に示す。

【0070】

実施例10

実施例1で界面活性剤(S-1)をポリオキシエチレン(9)ラウリルエーテルに代えた以外は実施例1と同様にして実施例10のインクジェット用記録材料を得た、評価結果を表3に示す。

【0071】

比較例1



実施例 1 で、表裏のポリエチレン樹脂の厚さを表 1 の様に変えた以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 のインクジェット用記録材料を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 2 に示す。

【0072】

比較例 2

実施例 1 で原紙の坪量を  $120\text{ g/m}^2$ 、密度を  $1.09\text{ g/cm}^3$  にした以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表 2 に示す。

【0073】

【表 1】

	原紙 厚さ A	原紙 密度	樹脂層厚さ 表 B / 裏 C	(B + C) / A	界面活性剤
実施例 1	110	0.91	16 / 25	0.37	無し
実施例 2	96	1.04	16 / 25	0.43	無し
実施例 3	160	0.63	16 / 25	0.26	無し
実施例 4	110	0.91	24 / 24	0.44	無し
実施例 5	110	0.91	7 / 10	0.15	無し
実施例 6	110	0.91	16 / 25	0.37	S-1
実施例 7	110	0.91	16 / 25	0.37	S-4
実施例 8	110	0.91	16 / 25	0.37	S-7
実施例 9	110	0.91	16 / 25	0.37	S-11
実施例 10	110	0.91	16 / 25	0.37	ノニオン
比較例 1	110	0.91	27 / 27	0.49	無し
比較例 2	110	1.09	16 / 25	0.37	無し

(注) 表中の単位は、厚みは $\mu\text{m}$ 、密度は $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

表中の界面活性剤の記号は前述の界面活性剤を示す。

【0074】

【表2】

	保管時傷付き性 (張力50kg)	インク吸収性	インク受容層 光沢性
実施例1	○	○	○
実施例2	△	○	○
実施例3	○	○	△
実施例4	△	○	○
実施例5	○	○	△
比較例1	×	○	○
比較例2	×	○	△

【0075】

【表3】

	保管時傷付き性 (張力80kg)	インク吸収性	インク受容層 光沢性
実施例6	○	○	○
実施例7	○	○	○
実施例8	○	○	○
実施例9	○	○	○
実施例10	△	○	○

## 【0076】

結果：

本発明の実施例1～10のインクジェット用記録材料は、インク吸収性、光沢が良好で、製造時、加工時での巻き取り保管時にインク受容層に傷が付きにくい結果であった。

## 【0077】

インク受容層の傷つき性については原紙の密度が高い実施例2、原紙に対する樹脂の厚さの比 $B/A$ が1で $(B+C)/A$ が0.44と高い実施例4はやや低下したが実使用可能のレベルであった。インク受容層の光沢は、原紙の密度の低い実施例3、表樹脂層厚さが薄い実施例5はやや低下したが実用可能のレベルであった。

## 【0078】

実施例6～10は、実施例1でインク受容層に両性やノニオン性の界面活性剤を含有した場合であるが、インク吸収性、インク受容層の光沢性、保管時傷付き性は良好であり、厳しい条件での保管時傷付き性を評価した所、ノニオンの界面活性剤を含有した実施例10はやや低下したが、両性の界面活性剤を使用した場合は非常に良好であった。

## 【0079】

比較例1は原紙厚さに対する表裏の樹脂層厚さの比 $(B+C)/A$ が0.49の場合であるが、インク受容層の保管時傷つき性が悪化し実使用不可のレベルであった。比較例2では、実施例1で原紙の密度を1.09とした場合であるが、高密度にしたためかインク受容層の光沢性がやや低下した他、保管時傷つき性が大幅に悪化し、実使用不可のレベルであった。

## 【0080】

## 【発明の効果】

本発明により、巻き取り状態でのインク受容層の保管時傷付き性に優れ、インク吸収性、及び光沢性の良好なインクジェット用記録材料が得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク受容層の保管時傷付き性に優れ、インク吸収性及び光沢性の良好なインクジェット用記録材料を提供する。

【解決手段】 原紙の両面がポリオレフィン樹脂で被覆された支持体に無機微粒子と親水性バインダー含有のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料において、原紙の厚さAが $50\mu\text{m}$ 以上で原紙の密度が $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、インク受容層塗設側のポリオレフィン樹脂の厚さBと反対側の厚さCの和との比 $(B+C)/A$ が $0.15\sim 0.45$ 、Bが $5\sim 25\mu\text{m}$ である。好ましくは $B/C$ が1より小さい。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
氏 名 三菱製紙株式会社
2. 変更年月日 2000年11月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
氏 名 三菱製紙株式会社